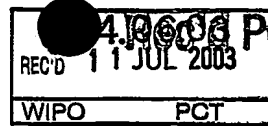


日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE



22 DEC 2001

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 6月24日

出願番号
Application Number:

特願2002-182444

[ST.10/C]:

[JP2002-182444]

出願人
Applicant(s):

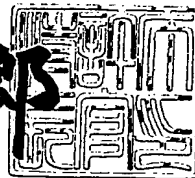
三菱樹脂株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3045457

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 P020624Y

【提出日】 平成14年 6月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01G 9/00

【発明の名称】 電気二重層キャパシター用集電体

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社 長
浜工場内

【氏名】 宮川 倫成

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社 長
浜工場内

【氏名】 今井 隆

【特許出願人】

【識別番号】 000006172

【氏名又は名称】 三菱樹脂株式会社

【代表者】 菅澤 武彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 022644

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気二重層キャパシター用集電体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性樹脂に導電剤を含む成形体フィルムからなる電気二重層キャパシター用集電体であって、フィルム面に垂直方向での体積抵抗値が、 $0.01 \sim 5 \Omega \text{cm}$ であると共に、引張り破断強度（J I S K 7 1 2 7 に準じて測定）が $10 \sim 30 \text{MPa}$ であることを特徴とする電気二重層キャパシター用集電体。

【請求項 2】 前記熱可塑性樹脂がフッ素樹脂、フッ素ゴム、ポリオレフィン及びポリオレフィンエラストマーから選ばれてなることを特徴とする請求項 1 記載の電気二重層キャパシター用集電体。

【請求項 3】 前記導電剤が、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、金属炭化物及び金属窒化物から選ばれてなることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の電気二重層キャパシター用集電体。

【請求項 4】 熱可塑性樹脂と導電剤の割合が、前者／後者 = $50/50 \sim 90/10$ （体積比）であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の電気二重層キャパシター用集電体。

【請求項 5】 成形体フィルムの厚みが $0.01 \text{mm} \sim 0.5 \text{mm}$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の電気二重層キャパシター用集電体。

【請求項 6】 前記成形体フィルムに低電気抵抗層を設けることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載の電気二重層キャパシター用集電体。

【請求項 7】 前記低電気抵抗層は、予め剥離可能な基材フィルム上に導電層を形成し、前記成形体フィルムに転写した後、基材フィルムを剥離して低電気抵抗層を付設することを特徴とする請求項 6 記載の電気二重層キャパシター用集電体。

【請求項 8】 電気二重層キャパシターが水系電解液を用いてなる請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項記載の電気二重層キャパシター用集電体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気二重層キャパシターにて使用される分極性電極に密着させる集電体に係り、特にキャパシターの内部抵抗の低減を目的とした体積抵抗値が小さく、強度にも優れ、製造し易い生産性に優れた集電体に関する。

【0002】

【従来の技術】

電気二重層キャパシターは、一対の分極性電極および集電体と電解質からなる電気素子であり、一般に、有機溶媒系電解液を用いるキャパシターと水系電解液を用いるキャパシターに大別されている。これら2種のキャパシターについて比較すると、一般的には、水系電解液を用いるキャパシターは、有機溶媒系電解液を用いるキャパシターに比べ、低い出力電圧しか得ることができないが、電解液のイオン伝導度が大きいため、キャパシターが有する内部抵抗は低くなり、大きな出力電流を得ることができるメリットがある。また、水系電解液を用いるキャパシターは、有機溶媒系電解液を用いるキャパシターのような可燃性液体を使用することがないため、安全性の面でも取り扱い易いメリットがある。

しかしながら、水系電解液を用いる電気二重層キャパシターにおいて、より高い出力電圧を得る目的で、複数のキャパシターを、直列や並列にて接続し使用する場合には、これらキャパシターの複合体全体が有する内部抵抗が大きくなってしまい、低い出力電流しか得られない場合がある。このようなことから、個々のキャパシターが有する内部抵抗を出来るだけ小さくすることが望まれている。

なお、個々のキャパシターが有する内部抵抗は、水系電解液、分極性電極、集電体やこれらの界面などによって生じることが知られており、従来、例えば、集電体が有する体積抵抗値を小さくすることで、キャパシターが有する内部抵抗を小さくすることなどが行われてきた。

【0003】

しかしながら、従来から用いられている集電体は、体積抵抗値が、10～100Ωcm程度の導電性カーボンを含むゴムフィルムが多く、さらに体積抵抗値の低い素材の要求があった。

また、水系電解液を用いる電気二重層キャパシターは、電解液として25～50%程度の硫酸水溶液を使用するため、集電体に対しては同時に耐酸性も要求されてきた。

【0004】

このような水系電解液を用いる電気二重層キャパシターに使用できる集電体として金属フィルムに導電性樹脂層を積層したフィルムからなる集電体が提案されている（特開2000-12388）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記集電体は金属フィルムを使用することから強度の面では優れているが積層工程を必要とすることから製造し難く生産性に劣る傾向があった。

本発明の目的は、金属フィルムを積層することなく、導電性ととも、強度に優れた電気二重層キャパシター用集電体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は上述の問題点を解消できる成形体フィルムからなる電気二重層キャパシター用集電体を見出したものであり、その要旨とするところは、熱可塑性樹脂に導電剤を含む成形体フィルムからなる電気二重層キャパシター用集電体であって、フィルム面に垂直方向での体積抵抗値が、 $0.01 \sim 5 \Omega \text{cm}$ であると共に、引張り破断強度（JIS K7127に準じて測定）が $10 \sim 30 \text{MPa}$ であることを特徴とする電気二重層キャパシター用集電体にある。

なお、上記熱可塑性樹脂がフッ素樹脂、フッ素ゴム、ポリオレフィン及びポリオレフィンエラストマーから選ばれてなることを含み、また、導電剤が、カーボンナノチューブ及びカーボンナノファイバー、金属炭化物及び金属窒化物から選ばれてなること、熱可塑性樹脂と導電剤の割合が、前者／後者＝ $50/50 \sim 90/10$ （体積比）であること、集電体の厚みが $0.01 \text{mm} \sim 0.5 \text{mm}$ であることを含んでいる。

さらに、上記成形体フィルムには低電気抵抗層を設けることができ、この低電気抵抗層は、予め剥離可能な基材フィルム上に導電層を形成し、前記成形体フィ

ルムに転写した後、基材フィルムを剥離して低電気抵抗層を付設できる。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の電気二重層キャパシター用集電体は熱可塑性樹脂に導電剤を含んでなる成形体フィルムを使用し、そのフィルム面に垂直方向での体積抵抗値が、特定の範囲であると共に、引張り破断強度（J I S K 7 1 2 7 に準じて測定）が特定の範囲にあることを特徴としている。

上記の体積抵抗値は $0.01 \sim 5 \Omega \text{cm}$ 、好ましくは $0.01 \sim 3 \Omega \text{cm}$ である。 $0.01 \Omega \text{cm}$ 未満は製造不能であり、 $5 \Omega \text{cm}$ を越えるものは集電体としての性能が出ない。

【0007】

また、上記の引張り破断強度（J I S K 7 1 2 7 に準じて測定）は $10 \sim 30 \text{MPa}$ 、好ましくは $20 \sim 30 \text{MPa}$ である。 10MPa 未満では強度に劣り実用性がない、また 30MPa を越えるものでは硬すぎて取り扱いにくいという問題がある。

【0008】

上記の成形体フィルムに使用する熱可塑性樹脂としては、耐酸性、強度に優れた、フッ素樹脂、フッ素ゴム、ポリオレフィン及びポリオレフィンエラストマーが好適に使用できる。フッ素樹脂、フッ素ゴムの具体例としては、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、PFA（テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）、FEP（テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体）、EPE（テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）、ETFE（テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体）、PCTFE（ポリクロロトリフルオロエチレン）、ECTFE（クロロトリフルオロエチレンーエチレン共重合体）、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PVF（ポリビニルフルオライド）、THV（テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンーフッ化ビニリデン共重合体）、VDF-HFP（フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレ

ン共重合体)、TFE-P(フッ化ビニリデン-プロピレン共重合体)、含フッ素シリコン系ゴム、含フッ素ビニルエーテル系ゴム、含フッ素フォスファゼン系ゴム、含フッ素熱可塑性エラストマーからなる少なくとも1種類以上のフッ素樹脂又はフッ素ゴムが使用できる。

【0009】

上記例示した樹脂では、成形性の点から特にフッ化ビニリデンを含むPVDF、THV、VDF-HFP及びTFE-Pが好ましい。

【0010】

ポリオレフィン及びポリオレフィンエラストマーの具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ4メチル1ペンテン、ポリヘキセン、ポリオクテン、水素添加スチレンブタジエンゴム、EPDM、EPM、EBMからなる少なくとも1種類以上のポリオレフィン及びポリオレフィンエラストマーが使用できる。

上記例示した樹脂では、耐熱性、成形性の点から特にポリエチレン、ポリプロピレン、EPDMが好ましい。

【0011】

上記フッ素樹脂、フッ素ゴム、ポリオレフィン及びポリオレフィンエラストマーには導電剤を混合する必要がある、導電剤としては、カーボンナノチューブ及びカーボンナノホーン、金属炭化物及び金属窒化物が好適に使用できる。

【0012】

カーボンナノチューブ及びカーボンナノファイバーは、繊維径が0.001~0.5 μ m、好ましくは0.003~0.2 μ mであり、繊維長が1~100 μ m、好ましくは1~30 μ mが導電性向上において好ましい。また、導電剤としては、他の炭素系導電剤と混合してもよい。他の炭素系導電剤としては、人造黒鉛、天然黒鉛、カーボンブラック、膨張黒鉛、カーボン繊維等を用いることができる。

【0013】

金属炭化物としては炭化タングステン、炭化珪素、炭化ジルコニウム、炭化タantal、炭化チタン、炭化ニオブ、炭化モリブデン、炭化バナジウム、炭化クロ

ム及び炭化ハフニウム等が好ましい。その中でも、導電性、耐酸性に優れる、炭化タングステン、炭化チタン、炭化クロムが好適に使用できる。

【0014】

また、金属窒化物としては、窒化クロム、窒化アルミニウム、窒化モリブデン、窒化ジルコニウム、窒化タンタル、窒化チタン、窒化ガリウム、窒化ニオブ、窒化バナジウム及び窒化ホウ素を挙げることができる。この中でも導電性、耐酸性、に優れている窒化チタン、窒化ジルコニウムが好ましい。

【0015】

熱可塑性樹脂と導電剤の割合は、前者／後者＝50／50～90／10（体積比）、好ましくは前者／後者＝60／40～85／15（体積比）が良い。熱可塑性樹脂と導電剤の割合が、前者／後者＝50／50（体積比）未満では熱可塑性樹脂の割合が少ないので成形が困難となり、前者／後者＝90／10（体積比）を越える場合では導電剤の割合が少ないので導電性に劣るという問題がある。

【0016】

上記の熱可塑性樹脂と導電剤からなる成形体フィルムの厚みは、0.01mm～0.5mmの範囲であることが望ましい。フィルムの厚みが0.01mm未満では脆く、割れやすいため取り扱いにくいという問題が生じ易い。また、厚みが0.5mmを越えると集電体の厚みが増え、電気二重層キャパシターが有する内部抵抗が大きくなるという問題と、電気二重層キャパシターが大きくなるという問題がある。

【0017】

本発明で使用する成形体フィルムの製造方法は特に限定されないが、通常の押出成形、ロール成形法によればよい。

例えば、予め熱可塑性樹脂と導電剤を2軸押出機等で混合した後、押出成形、ロール成形法により、成形体フィルムを製膜することができる。この成形体フィルムを用いて電気二重層キャパシター用集電体とするが、さらに電極との接触抵抗を低減させる目的で前記成形体フィルムに低電気抵抗層を設けることが好ましい。

【0018】

前記低電気抵抗層は、予め剥離可能な基材フィルム上に導電剤層を形成し、前記成形体フィルムに転写した後、基材フィルムを剥離して低電気抵抗層を付設することにより設けることができる。基材フィルムとしてはポリエステルフィルムが使用でき、導電剤としては前述の炭素系導電剤、金属炭化物、金属窒化物等を溶剤に分散させて基材フィルム上に塗布して導電層を形成すればよい。

この方法により形成した低電気抵抗層は表面に導電剤を高密度で形成できる利点がある。

【0019】

以下、実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【実施例】

（実施例1）

フッ素樹脂（「住友スリーエム（株）」製 THV220G 比重2）23重量部（体積比70%）と導電性フィラー（炭化タングステン 「（株）アライドマテリアル」製 WC20 比重15.5）77重量部（体積比30%）を2軸押出機（押出機温度250℃）にて混合した。

作製した混合物を、単軸押出機（押出機温度250℃）にて口金から押出して成形体フィルムを作製した。

得られた成形体フィルムの厚みは0.3mmで、サンプル1とした。

【0020】

（実施例2）

フッ素樹脂（「住友スリーエム（株）」製 THV220G 比重2）70重量部（体積比70%）とカーボンナノチューブ（「昭和電工（株）」製 気相法炭素繊維 VGCF 比重2）30重量部（体積比30%）を2軸押出機（押出機温度250℃）にて混合した。

使用したカーボンナノチューブは、直径0.15 μ m、長さ1~20 μ m、嵩比重0.04g/cm³のものを使用した。

作製した混合物を、単軸押出機（押出機温度250℃）にて口金から押出して、成形体フィルムを作製した。

得られた成形体フィルムの厚みは0.3mmで、サンプル2とした。

【0021】

(比較例1)

フッ素樹脂(「住友スリーエム(株)」製 THV220G 比重2)75重量部(体積比70%)とカーボン短繊維(「東邦テナックス(株)」製 HTA-0040 比重1.77)25重量部(体積比30%)を二軸押出機(混合温度250℃)にて混合した。

使用したカーボン短繊維は、直径4~7 μ m、長さ40~1,000 μ m、嵩比重0.07g/cm³のものを使用した。

作成した混合物を、二軸押出機(押出機温度250℃)にて口金から押出して、成形体フィルムを作成した。得られた成形体フィルムの厚みは0.3mmであり、サンプル3とした。

【0022】

(比較例2)

フッ素樹脂(「住友スリーエム(株)」製 THV220G 比重2)63重量部(体積比60%)とカーボン短繊維(「東邦テナックス(株)」製 HTA-0040 比重1.77)37重量部(体積比40%)を二軸押出機(混合温度250℃)にて混合した。

使用したカーボン短繊維は、比較例1と同じものを使用した。

作成した混合物を、二軸押出機(押出機温度250℃)にて口金から押出して、成形体フィルムを作成した。

得られた成形体フィルムの厚みは0.3mmであり、サンプル4とした。

【0023】

得られた上記サンプルフィルムのフィルム面に垂直方向での体積抵抗値は以下のように測定した。

1. 測定装置

抵抗計: YMR-3型(株)山崎精機研究所社製)

負荷装置: YSR-8型(株)山崎精機研究所社製)

電極: 真鍮製平板2枚(面積6.45cm²、鏡面仕上げ)

2. 測定条件

方法：4端子法

印加電流：10mA（交流、287Hz）

開放端子電圧：20mVピーク以下

負荷荷重： 1.8×10^5 Pa

3. 測定方法

図1に示した測定装置により抵抗値（R）を測定した。

4. フィルム面に垂直方向での体積抵抗値（ ρ_v ）の算出式

$$\rho_v = \text{抵抗値 (R)} \times (\text{電極面積} / \text{サンプル厚さ})$$

【0024】

得られた上記サンプルフィルムの引張り破断強度はJIS K7127に準じて以下のように測定した。

1. 引張り試験機

万能材料試験機

2. 試験温度

23℃

3. 試験片形状

2号形式試験片

4. 試験速度

50.0mm/min

【0025】

上記方式にて測定した体積抵抗値及び引張り破断強度を表1に示した。

【0026】

【表 1】

表 1

	樹脂		導電剤		体積 抵抗値	引張り 破断強度
	樹脂名	体積%	導電剤	体積%		
実施例 1 サンプル 1	THV 220G	70 %	炭化 タングステン	30 %	1.3 $\Omega \cdot \text{cm}$	19.6 MPa
実施例 2 サンプル 2	THV 220G	70 %	カーボンナノ チューブ	30 %	0.52 $\Omega \cdot \text{cm}$	25.5 MPa
比較例 1 サンプル 3	THV 220G	70 %	カーボン 短繊維	30 %	55 $\Omega \cdot \text{cm}$	15.5 MPa
比較例 2 サンプル 3	THV 220G	60 %	カーボン 短繊維	40 %	4.8 $\Omega \cdot \text{cm}$	5.0 MPa

【0027】

表 1 に示す通り、カーボン短繊維をフッ素樹脂に混合したサンプル 3 に比べ、本発明の範囲にある炭化タングステンを混合したサンプル 1、及びカーボンナノチューブを混合したサンプル 2 の成形体フィルムは、体積抵抗値が $0.01 \sim 5 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲となり、優れた導電性を示すことがわかった。

また、サンプル 3 よりカーボン短繊維を多くフッ素樹脂に混合したサンプル 4 は、体積抵抗値は低くなるが、引張り破断強度が低下する。しかし、本発明の範囲にある炭化タングステンを混合したサンプル 1、及びカーボンナノチューブを混合したサンプル 2 の成形体フィルムは、引張り破断強度が大きく、 $10 \sim 30 \text{ MPa}$ の範囲で良好であった。

【0028】

【発明の効果】

上述したように、本発明の、体積抵抗値の小さいフィルムは、導電性が高く、又、耐酸性と強度を兼ね備えた高分子材料であり、また金属フィルムを使用することなく比較的低コストで生産可能なことから、低内部抵抗と長時間での使用を目的としている電気二重層キャパシター用集電体としての利用性が高い。

【 0 0 2 9 】

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】

フィルム面に垂直方向での体積抵抗の測定方法を示す装置の概略図。

【 符号の説明 】

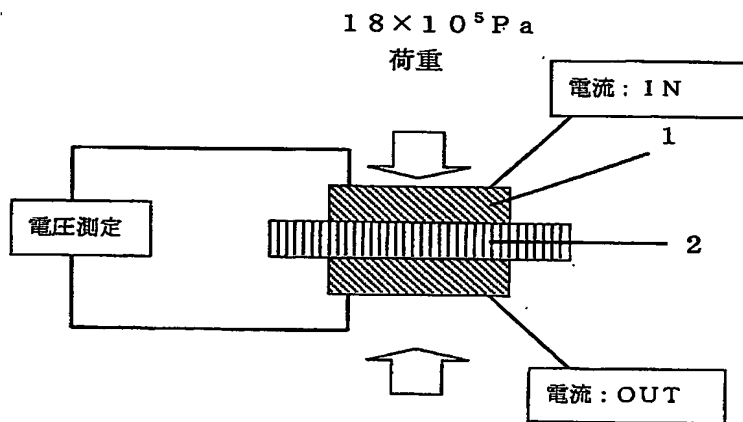
1 : 真鍮製電極

2 : サンプル

【書類名】 図面

【図 1】

図 1



1 : 真鍮製電極 (平板、面積 6.45 cm^2)

2 : サンプル

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 導電性、耐酸性、及び強度に優れた、電気二重層キャパシター用集電体を提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂に導電剤を含む成形体フィルムからなる電気二重層キャパシター用集電体であって、フィルム面に垂直方向での体積抵抗値が、 $0.01 \sim 5 \Omega \text{ cm}$ であると共に、引張り破断強度（J I S K 7 1 2 7 に準じて測定）が $10 \sim 30 \text{ MPa}$ であることを特徴とする電気二重層キャパシター用集電体。

【選択図】 なし

特2002-182444

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006172]

1. 変更年月日 1990年 8月 6日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
氏 名 三菱樹脂株式会社